

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
⑪ 公開特許公報 (A) 昭56-21604

⑥Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 序内整理番号 ④公開 昭和56年(1981)2月28日  
B 01 D 13/00 102 7433-4D

(全 4 頁)

### ④半透性複合膜による液体分離法

大津市園山一丁目1番1号東レ  
株式会社滋賀事業場内

◎特 例 1854-95086

◎宋明者栗原綬

◎出 廣西54(1979)7月27日

大津市園山一丁目1番1号東レ

◎發用者 楠村宏廣

大津市鶴山一丁目1番1号裏レ

株式会社游智車業場内

內務 明 告 泰宮紀趣

の出 願人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目

2番地

明 碑 集

## 1. 発明の名前

半透性膜合期による液体分配法

## 2. 特許請求の範囲

歩乳化支持体膜上に遮断部としてフルアリアルコールを主成分とする熱可塑合体からなる半透性薄膜を設けた袋型膜を用いて液体を分離するに際して、該袋型膜版に遮断部、並置遮断部およびまたは互換膜カス等ならびに基材フィルムの制御膜を設置することを特徴とする半透性液体分離装置。

## 五 黑明の精神を認明

本発明は特定の半透性複合膜を用いて逆浸透法により液相混入液を液体分離する方法に関する。

る半活性説としては、非常にセリロース質に代表されるロブ (Lob) 説とボリスルホン、遮離化カリ活性ビニル、脂肪セロローズ、脂肪セロローズなどからなる脂肪族上に既然層としてフルフルアルコールの聚糖質合体からなる海藻を設けた吉田義 (吉田義幹著 2926779号)。ボリアミド系支持体機上に聚糖セロニシテインからなる糖層を設けた半活性類似説 (特開昭51-2748号公報) などに代表される半活性の復原液 (ソノボンゾク、メンブラン) が知られているが、特に該装置の組合説は酢酸セロース系のロブ樹脂にくらべて、酸、アルカリおよび活性物による即水分解を受け難く、乾燥による水溶性の低下がないこと、さらに実用体説と既然層を構成する半活性薄層をもつてからずからセロニシテイン活性化、由田吉郎のレバーリ

などを強酸など酸の存在下重縮合して得られる芳香重合体を降留塔とする複合塔が示した選択性分離能を有することを見出し、特に器器した。

しかしながら、一般に海水あるいは工業用水などを密接接触させるする液体分離装置においては、該海水あるいは工業用水中に含まれる微細な微生物または貝殻などが逆浸透膜表面に堆積するのを防ぐために内部に付着、蓄積するのを防止する必要があり、そのため、海水または工業用水中に微生物が堆積され、海水や工業用水中の微生物、藻類、貝殻に起因するトラブルを防止するのが普通である。しかるに、前記フルアクリルアルコールを主成分とする複数種成会体を除脂膜とする複合膜によつて海水中有機処理原液を長時間貯蔵して処理する。その半導した過濾の効率が低下しないふうといつて工場上の問題があつた。

本研究者らはこの種遮光遮蔽にもとづくフルリュームコールを主成分とする安瓿蓋合体を除菌遮蔽とする半遮光遮蔽合体（以下、アルミニウム合体といふ）の遮光能の低下について実験的検討を行なつた。

- 3 -

特許第58-21604(2)  
出願。該アルキル基導合成分の遮光的分離能を低下させることなく、工業的用途選分離膜として使用し得る本発明を見出しましたものである。

すなわち、本第4回の目的はアム系復合会員の卒業した温泉分離紙を長崎間に亘つて、実質的に低下せることなく、該種紙を複数分離する方法を提供するにある。他の目的はアム系復合会員を通過後脱離とする紙体分離状況において、兩社の特許技術や技術を活用を必修とせず、大規模な複数分離手段として容易に実施できる複数分離紙を提供するにある。

このとうな本説明の目的は前記各説明の範囲を記述した範囲をよこて、さらに具体的には以下に詳述する方法によつて工業的化有効に達成することができる。

本駄羽列用いられる逆透膜は PTFE 系複合膜で  
あり、具体的には前記米国特許第 3,926,798 号  
明細書に記載されているポリスルホン、塩素化ポ  
リ塩化ビニル、酢酸セルロース、硫酸セルロース  
など、乃至しくは、ポリスルホンからなる支撑層

三六三

以上にフルシリアルアルコールと強酸などの酸性化合物を含有する水溶液を塗布して加熱反応させしめ、フルシリアルアルコールの聚縮重合体からなる降膜層を形成をしめた混合液、フルシリアルアルコールとイソシナレドリ、イソノトール、ソルビトールなどを多量アルコールを含む水溶液からなる反応液を分離し溶液を支持体接着に塗布し、加熱反応せしめて得られる混合液を擱けることができる。特に本発明に用いるPVA系混合液としては本発明者らが先に実験した結果図5-1-4-10-4号規格に記載の反応液が好ましい。すなわち、

・次の一般式  $\text{A}(\text{B})_n$  で示される化合物



またはグリンジル苗を有する株数 2~5 の  
高株である)

#### 4. 治理人員的社會文化與政治關懷

並記すべき化合物と並表記 2～3 のエボナシ化合物、炭素数 2～3 の多価アルコール、ボリニタレンオキサイドまたはホルムアルデヒドから選ばれる少なくとも 1 種との混合物、前記 3 の分子間化合物と炭素数 2～3 の多価アルコール、炭素数 2～17 の多価カルボン酸、アルブミンアルコールおよびビタミン C やフルビタミルアルコールから選ばれる少なくとも 1 種との混合物

前記の化合物の具体的としては、1,3,5-トリエチルビス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸(以下、THEICと略す)、ビス(2-ヒドロキ

## 技術556- 21004 (3)

TBEDICを用いた場合には、TBEDICに少量の水を加え加熱してペースト状にし、成形糊として強度を加え、140℃で10分間加熱後液圧圧下で生胶水を含むホルムの水を除去することにより、TBEDICの分子間結合物が得られる。

出発原料の1つであるニガキシ化合物の具体例としては、ユチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどがあげられ、ヨルダクアルコールの具体例としてはエチレンジリコール、グリセリン、ソルビトール、イノシトールなどがあげられる。

また多価カルボン酸としては、シニウ酸、マレイン酸、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸、ブタジテトラカルボン酸などの水溶性のものが用いられる。

成形糊としては、成形糊が最も好ましいが、その他のメチソルカルボン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ミン酸、塩酸等も使用できる。成形成分と成形糊との量比には、その組合せにより最適化することが好ましいが、前記との化合物のみを用いた場合には20:1、他の成形成分を

用いた場合には1:0.5~1:1程度とするのが良い。

成形には第2回の反応成分、即ち糊、水をしくは水溶性有機溶媒の他に、支持体を劣化させない溶媒（ギリスルホン酸等の場合は、メタノール、エタノール、プロピノール、イソブロノール等）が加えられてもよく、また支持体強度のための物を向上させて曲板を沟一に付着させるため界面活性剤（例えばアニモニウム界面活性剤、ノニオン界面活性剤等）などが加えられてもよい。

本発明の特徴はこのようにフルフィルアルゴンを主な成分とする成形混合物からなる導管を強度として設計した半透性成形糊の反応した過剰的分、成形を反応期間に亘って維持するため、海水や工場用水などの導管表面液中に直接接触、並びに液体をよりよくまたは直接ガスをよりよく含む度オキシ剤熱剤を熱加するものである。

ところで、直透成形としては、例えば直透管アトリウム、直透膜カリウム、直透膜カルシウムなどを挙げることができ、また直透成形としては

- 7 -

直透膜ナトリウム、直透膜カリウム、直透膜カルシウムなどを例示することができるが、好ましくは、直透膜ソーダ（53日）がよい。

また、直透イオン剝離剤としては、鉛、銅、ニッケル、インガンなどの導管金属イオンを固定するもので、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸（エリキス）、クエン酸、尿酸、ニトロジ三酢酸、1,2-ジブチノシタロヘキサン四酢酸、アセチルアセトン、トリエチノールアミン、0-フェニントリオリン、ヒドロキシアルミニウム等があり、好ましくは、アミノ酸とカルボン酸を含むカレート配合物を有するヨリカス、導管などの多価塩類、クエン酸などのヒドロキシン酸がよい。

脱水塩水への直接接触および/または直透成形混合物中の水に含まれる塩素、

脱水塩水を決定するのがよいが、通常の海水の当

合比は10~1000ppm、好ましくは20~500ppmの範囲度よい。

本発明によって、アミン化合物の脱水塩水が長時間に亘って低下せず、安定した液体分離が可能になる理由は十分明らかではない。しかしながら、アミン化合物は導管表面中に直透膜カルシウムおよび/または直透膜カルシウムからなる導管表面を熱加しなければ、導管表面導管中に塩素が含有されていなくてもその過剰分離が低下することを考えると導管表面中の尿酸塩素に過剰に尿酸カルシウムが生じると考えられる。もちろん、導管表面および/または直透膜カルシウムイオンをそれをそれまでに直接導管表面に添加しても、アミン化合物の脱水性能の低下を止められないが導管表面

試験56-21004(4)

は装置上制約となることは明らかであり、工業的ではない。

さらに驚くべきことには、本説明においては、必ずしも粗粒度選択性の着床液流量に見合う粒の重金属選択性よりノミナルは重金属選択を高めしなくても重金属イオン剝離剤が共存すれば、ドム蒸着合模式選択性の低下を顕著に抑制できるという点であり、したがつて、重金属選択性よりノミナルは重金属選択の粒度を可逆的に少々くすることがであります。

これに対して本説明によれば、

III 両選択率が少なくとも94%、過濾水選択率が少なくとも0.05 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日、という限られた選択分離能を有するP-A系混合膜を用いて重金属選択を長時間分離しても、その初期の選択性が実質的に低下しない。

IV 両選択率がどちらかじめ選択性の重金属選択性よりノミナルは重金属選択をどちらかじめ重金属イオン剝離剤を添加しておらずだけは従来の長時間液体分離選択を行なえばよく、操作が簡単で、省

羽装置を必要とせず、従来の過濾液分離システムを複数的にそのまま利用できる。

など全く系複合膜の実用化を可能とする方法であり、その工費の差額は極めて大きいのである。

以下、実施例より、本説明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

5.5%の塩化ナトリウム、500 ppm のエチレンジアミン四酸塩ナトリウム(EDTA)、50 ppm の重金属選択ナトリウムを含む水溶液を40 m<sup>3</sup>に調整して、過濾選択の評価試料とし、評価方式で、マルホン化ボリフルアクリルアルコール系選択性(水回路終端5226798号に上つて作つた)の性能を測定的的測定した。24時間後の性能は、食塩選択率94.37%、過濾水率0.50 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日であった。測定を2000時間継続して、評価したところ、実塩選択率94.38%、過濾水率0.51 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日とはほとんど変化しなかつた。この間原水は約4日毎に新しいものと交換して、若狭する汚れを防いだ。

-12-

#### 実施例2

EDTAを全く加えない以外は、実施例1と同じ様、同じ運転を行なつた。24時間後、食塩選択率94.40%、過濾水率0.26 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日であるが、性能は2000時間後食塩選択率94.35%、過濾水率0.50 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日となる。食塩選択性が低下されなかつた。

#### 実施例3

実施例1のEDTAの代わりにクエン酸500 ppm 加えた試料を用いて、実施例1と同じ運転を行なつた。24時間後食塩選択率94.35%、過濾水率0.25 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日であつたが、性能は、50日0時間後でも実質的長時間持続された。

#### 実施例4

実施例1において、重金属選択ナトリウムを加え

つけた。

株式会社人 東レ株式会社

第 61 9.10 先行

## 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 54 年特許第 95086 号(特開昭 54-21604 号, 昭和 50 年 2 月 28 日発行 公開特許公報 54-217 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。 1 (1)

昭和 54 年 6 月 18 日

特許庁長官 宇賀 道郎 殿

Int. C.I.	識別記号	府内整理番号
3010 11/00	112	8014-40

## 1. 事件の表示

昭和 54 年特許第 95086 号

## 2. 発明の名称

半透性複合膜による液体分離法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番地

名前 (315) 東レ株式会社

代表取締社長 伊藤昌義

## 4. 補正命令の日付 白発

## 5. 補正により増加する発明の数 なし

## 6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の範囲

および「発明の詳細な説明」の範囲

## 7. 補正の内容

## 別 紙

## 特許請求の範囲

多孔性支持体膜上に隔壁層としてフルフリルアルコールを主成分とする架橋重合体からなる半透性薄い膜を設けた複合膜を用いて被膜を分離するに際して、被處理原液に亜硫酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸ガスから漏れる少なくとも1種ならびに重金属イオンの封鎖剤を添加することを特徴とする半透性複合膜による液体分離法。

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正します。
- (2) 第 8 頁 15 行目の「亜硫酸塩、重亜硫酸塩および/または亜硫酸ガス」を「亜硫酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸ガスから漏れる少なくとも 1 種」と補正します。
- (3) 第 2 頁 6 行目の「ポリアミド系」を「ポリアミド系として」と補正します。
- (4) 第 8 頁 17 行目の「である。」の後に次の文章を挿入します。

「亜硫酸ガスは水に添加すると水の pH によって重亜硫酸イオン、亜硫酸イオンを形成するが、取り扱い上亜硫酸塩、重亜硫酸塩の形で添加するの